

海红果香气成分的气相色谱 - 质谱分析

杨 春¹, 李莉莉², 林勤保^{3,*}, 李 波³

(1.山西农业科学院农产品综合利用研究所, 山西 太原 030031; 2.山西省水产品质量安全检测中心, 山西 太原 030002; 3.山西大学应用化学研究所, 山西 太原 030006)

摘 要: 采用同时蒸馏萃取法提取海红果中的挥发性成分, 利用气相色谱-质谱联用仪进行分析。分离并确定了 60 种成分, 占总质量的 97%。并用面积归一化法测定了各种成分的质量分数, 其中醇类化合物 17 种、醛类化合物 17 种、酯类化合物 4 种、酮类化合物 5 种、烯烃类化合物 4 种、烷烃类化合物 6 种。

关键词: 海红果; 同时蒸馏萃取; 气相色谱-质谱联用; 香气成分

GC-MS Analysis of Volatile Components in Fruits of *Malus micromalus* Makino

YANG Chun¹, LI Li-li², LIN Qin-bao^{3,*}, LI Bo³

(1. Institute of Agro-food Utilization, Shanxi Academy of Agricultural Sciences, Taiyuan 030031, China;
2. Shanxi Province Center for Aquatic Product Quality and Safety Examination, Taiyuan 030002, China;
3. Institute of Applied Chemistry, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Simultaneous distillation extraction (SDE) followed by GC-MS analysis was employed for investigating volatile components in fruits of *Malus micromalus* Makino. Totally 60 compounds accounting for 97% of dichloromethane extract of fruits of *Malus micromalus* Makino were identified, including 17 alcohols, 17 aldehydes, 4 esters, 5 ketones, 5 alkenes and 6 alkanes, and their relative contents were quantified by area normalization method.

Key words: *Malus micromalus* Makino; SDE; GC-MS; volatile components

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)20-0285-03

海红果为蔷薇科植物海红子(*Malus micromalus*)的果实, 为落叶乔木果树。果实成熟后为鲜红色、果肉黄色, 肉质细脆、汁多, 味甜酸、微涩, 品质佳。海红是中国特有的一种地方果树资源。在我国主要分布于黄河中游晋、陕、蒙接壤的黄土丘陵沟壑地区。根据光谱测试, 海红果含钙量高达 32mg/100g, 是同等质量苹果的 6.3 倍, 含钙量居水果之冠, 素有“钙王”之美誉。海红果营养丰富, 含人体必需氨基酸和多种矿物质元素, 经常食用有消食健胃, 解除疲劳, 降低血脂及延缓动脉硬化等功效, 还有通宣肺气、止咳化痰、和胃健脾、美容养颜之功效, 可代替山楂入药, 是理想的营养保健佳品^[1]。关于海红果风味物质的研究目前未见报道, 故本研究采用同时蒸馏萃取法^[2-3]对海红果中的风味成分进行了提取, 采用气相色谱-质谱联用技术对其风味物质的化学成分进行分离、鉴定, 同时采用峰面积归一化法求得各化学成分的相对百分含量, 希望

能对中国海红果的开发、利用及海红果香精的配制提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料、试剂与仪器

海红果 山西省保德县。

二氯甲烷(分析纯); 无水硫酸钠(分析纯); 蒸馏水。

Thermo Trace 2000-Polaris Q 气相色谱-质谱联用仪 美国 Thermo Electron 公司; 同时蒸馏萃取器(SDE)装置 自制; R201D- 旋转蒸发器 郑州长城科工贸有限公司。

1.2 风味物质的同时蒸馏萃取法提取^[3]

称取干海红果 300g 置于 2L 圆底烧瓶中, 加入蒸馏水 1000ml, 接至同时蒸馏萃取(SDE)装置的一端, 温度控制在 100~110℃ 之间保持沸腾, 另取二氯甲烷 80ml 于 250ml 圆底烧瓶中, 接在 SDE 装置的另一端, 以恒温水浴锅加热, 在 50~60℃ 条件下连续萃取 5h。加无水硫

收稿日期: 2009-05-26

基金项目: 山西省农业攻关项目(2006031076)

作者简介: 杨春(1967 -), 女, 副研究员, 硕士, 研究方向为农产品深加工。E-mail: yangchunzls@126.com

* 通讯作者: 林勤保(1968 -), 男, 副教授, 博士, 研究方向为食品分析与食品化学。E-mail: qblin@sxu.edu.cn

酸钠进行干燥,用旋转蒸发器回收二氯甲烷,过0.45 μm滤膜后用气相色谱-质谱联用仪分析。

1.3 气相色谱-质谱测定^[4-6]

1.3.1 气相色谱条件

色谱柱:石英毛细管柱 RTx-5ms(30m × 0.25mm × 0.5 μm);进样口温度:200 ;升温程序:40 保留5min,以4 /min的速度升至250 ,保留10min;进样方式:不分流;进样量:1 μl;载气:氦气;载气流速:1.0ml/min。

1.3.2 质谱条件

离子源化模式:EI源;离子源温度:200 ;传输线温度:220 ;倍增电压:1.9kV 质量数扫描质量范围:33~400amu;溶剂延迟时间:5.0min;对采集到的质谱图利用NIST谱库进行检索。

2 结果与分析

按实验方法进行测定,其总离子流图如图1所示。所确认的海红果风味组分及其峰面积相对百分含量见表1。

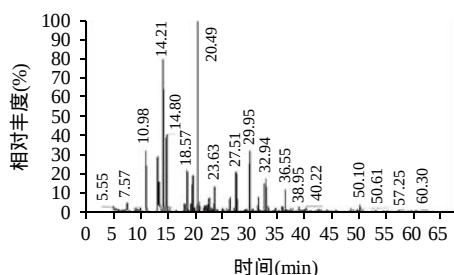


图1 海红果香气成分的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile components in fruits of *Malus micromalus* Makino

表1 海红果中的风味成分

Table 1 Volatile components identified by the analytical method and their relative contents in fruits of *Malus micromalus* Makino

序号	保留时间(min)	化学式	分子量 <i>M_w</i>	中文名称	Cas 号	相对峰面积(%)
1	7.57	C ₅ H ₁₂ O	88	2-甲基-1-丁醇	34713-94-5	1.92
2	9.38	C ₅ H ₁₀ O	86	顺-2-戊烯-1-醇	1576-95-0	0.65
3	10.04	C ₅ H ₈ O	84	反式-2-戊烯醇	1576-87-0	0.78
4	10.38	C ₅ H ₆ O	82	3-甲基呋喃	930-27-8	0.17
5	10.98	C ₆ H ₁₂ O	100	正己醛	66-25-1	8.32
6	13.2	C ₆ H ₁₂ O	100	3-己烯-1-醇	928-96-1	6.31
7	13.39	C ₆ H ₁₄ O	102	1-己醇	111-27-3	3.81
8	13.57	C ₆ H ₁₂ O	100	(E)-2-己烯-1-醇	928-95-0	1.32
9	13.79	C ₉ H ₁₆ O	140	(E)-壬烯醛	18829-56-6	0.47
10	14.21	C ₆ H ₁₀ O	98	2-己烯醛	505-57-7	15.45
11	14.8	C ₅ H ₄ O ₂	96	糠醛	1998-1-1	7.73
12	15.43	C ₇ H ₁₄ O	114	庚醛	111-71-7	0.56
13	18	C ₈ H ₁₆ O	128	2-辛烯	18409-17-1	0.56
14	18.11	C ₈ H ₁₄ O	138	2-正戊基呋喃	3777-69-3	0.81

续表1

序号	保留时间(min)	化学式	分子量 <i>M_w</i>	中文名称	Cas 号	相对峰面积(%)
15	18.79	C ₈ H ₁₄ O	126	1-辛烯-3-酮	4312-99-6	0.24
16	19.32	C ₈ H ₁₄ O	126	6-甲基-5-庚烯-2-酮	110-93-0	0.9
17	19.59	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	顺-4-己烯-1-醇酯	42125-17-7	3.24
18	19.9	C ₁₀ H ₁₄	134	1-甲基-4(1-甲基乙基)苯	99-87-6	0.56
19	20.49	C ₇ H ₆ O	106	安息香醛	100-52-7	16.14
20	20.81	C ₇ H ₁₀ O	110	(E,E)-2,4-庚二烯醛	4313-03-5	0.81
21	21.9	C ₁₀ H ₂₀ O	156	香茅醇	106-22-9	0.93
22	22.09	C ₉ H ₁₈ O	142	2-壬烯-1-醇	41453-56-9	0.4
23	22.33	C ₁₀ H ₁₆ O	152	反式-对-薄荷-2,8-二烯醇	NA	0.66
24	22.58	C ₈ H ₁₄ O	126	反-2-辛烯醛	2548-87-0	1.06
25	22.95	C ₁₀ H ₁₈ O	154	芳樟醇	78-70-6	0.36
26	23.1	C ₈ H ₁₈ O ₂	146	1,8-辛二醇	629-41-4	0.27
27	23.24	C ₇ H ₈ O	108	苧醇	100-51-6	0.3
28	23.4	C ₁₀ H ₁₂	132	2,4-二甲基苯乙烯	1195-32-0	0.62
29	23.63	C ₉ H ₁₈ O	142	壬醛	124-19-6	1.88
30	24.01	C ₈ H ₈ O	120	苯乙醛	122-78-1	0.34
31	24.23	C ₂₀ H ₄₀ O	296	植物醇	150-86-7	0.21
32	24.99	C ₈ H ₁₆ O	128	1-甲基庚醇	3761-94-2	0.52
33	25.2	C ₈ H ₁₂ O	124	1-乙酰环己烯	932-66-1	0.21
34	25.87	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	辛酸	124-07-2	0.62
35	26.24	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	丁酸己酯	2639-63-6	0.23
36	26.36	C ₉ H ₁₆ O	140	(Z)-2-壬烯醛	60784-31-8	1.31
37	26.6	C ₉ H ₁₄ O	138	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	557-48-2	0.16
38	27.36	C ₁₀ H ₂₀ O	156	癸醛	112-31-2	0.21
39	29.13	C ₉ H ₁₄ O	138	紫罗兰叶醛	6750-3-4	0.19
40	29.36	C ₆ H ₄ Br ₂	234	对二溴苯	106-37-6	0.42
41	29.95	C ₁₀ H ₁₈ O	154	(E)-2-癸烯醛	3913-81-3	4.52
42	31.58	C ₁₀ H ₁₆ O	152	2,4-癸二烯醛	2363-88-4	1.15
43	32.94	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	己酸己酯	6378-65-0	2.52
44	33.35	C ₁₁ H ₂₀ O	168	反-2-十一烯醛	2463-77-6	0.49
45	34.68	C ₁₃ H ₁₈ O	190	β-大马烯酮	23726-93-4	0.31
46	36	C ₁₃ H ₂₈ O	200	十三醇	112-70-9	0.33
47	36.13	C ₁₃ H ₂₂ O	194	香叶基丙酮	689-67-8	0.39
48	36.55	C ₁₅ H ₂₄	204	α-法呢烯	502-61-4	1.61
49	36.82	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	220	2,6-二叔丁基-1,4-苯醌	719-22-2	0.18
50	38.95	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	月桂酸	143-07-7	0.8
51	39.14	C ₁₅ H ₂₆ O	222	兰桉醇	51371-47-2	0.28
52	39.74	C ₁₉ H ₄₀	268	2,6,10,14-四甲基十五烷	1921-70-6	0.19
53	40.22	C ₁₉ H ₃₈	266	2-己辛基-环戊烷	55044-77-4	1.07
54	42.39	C ₉ H ₁₅ NO ₃	185	2-(1-甲基-2-硝基乙烷)-环己酮	19307-62-1	0.27
55	42.69	C ₂₀ H ₄₂	282	植烷	638-36-8	0.19
56	43.04	C ₁₈ H ₃₈	254	十八烷	593-45-3	0.23
57	44.09	C ₁₅ H ₂₆ O	222	金合欢醇	106-28-5	0.2
58	45.69	C ₁₉ H ₄₀	268	十九烷	629-92-5	0.13
59	48.47	C ₂₀ H ₃₈	278	5,6-二(2,2-甲基亚丙基)-(E,Z)-癸烷	55712-56-6	0.31
60	49.83	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	棕榈酸乙酯	628-97-7	0.18

从表1可知,海红果二氯甲烷萃取物中共分离出60种化合物,占其总质量分数的97%。经图谱解析与计算机标准图谱对照,其主要成分为安息香醛(16.14%)、2-己烯醛(15.45%)、正己醛(8.32%)、糠醛(7.73%)、

3-己烯-1-醇(6.31%)、(*E*)-2-癸烯醛(4.52%)、1-己醇(3.81%)、顺-4-己烯-1-醇醋酸酯(3.24%)、己酸己酯(2.52%)等。其中安息香醛即苯甲醛,具有苦杏仁及坚果香气;2-己烯醛具有香草味、植物清香、酯样果味、略有辛辣味;顺式3-己烯醇具有类似异戊醇的香味,可用于制高级香料;糠醛具有类似杏仁油的气味或类似苯甲醛的特殊气味,己酸己酯具有浓烈的药草香气等。所有这些特征的香气形成了海红果独特的风味。

3 结 论

本研究发现,海红果香气成分主要是醇类和醛类化合物。检测出海红果香气化合物有60种,主要为醇类、醛类、酮类、酯类、烯炔类和烷烃类化合物。本研究对海红果风味物质提取与分析的优点为:用同时蒸馏萃取法提取风味物质,将水蒸气蒸馏和馏出液的溶剂萃

取两步合为一步,提高了萃取效率,并减少了有机溶剂的用量;风味物质不需进行复杂的预处理,可直接经气相色谱-质谱联用仪分析。

参考文献:

- [1] 吴彩萍. 偏关海红果[J]. 山西果树, 2003(3): 43-44.
- [2] SCHULTZ T H, FLATH R A, MON T R, et al. Isolation of volatile components from a model system[J]. Agric Food Chem, 1977, 25: 446-449.
- [3] 彭秧锡. 同时蒸馏萃取器及其使用方法[J]. 理化检验: 化学分册, 2004, 40(5): 296.
- [4] 陈凌云, 谢笔均, 游铜锡. 山楂挥发化合物的气相色谱-质谱分析[J]. 色谱, 1997, 13(3): 219-221.
- [5] 张俊松, 张文叶, 毛多斌. 干红山楂果酒风味物质的研究[J]. 酿酒, 2003, 30(5): 44-46.
- [6] 张俊松, 张文叶, 刘程毅, 等. 生物技术制备的天然山楂香料的化学成分分析[J]. 精细化工, 2006, 23(10): 977-979; 1013.